

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304891
(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl. C08J 9/10
C08L 23/02
H01B 3/00
H01B 3/44
H01B 7/34

(21)Application number : 06-097599 (71)Applicant : YAZAKI CORP
(22)Date of filing : 11.05.1994 (72)Inventor : KAWAI TAMIO
OTANI HIROBUMI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a flame-retardant resin composition useful for electrical insulating material, a sheath material, a material for molded articles, etc., having excellent flame retardance and mechanical strength, by blending an olefin resin with a metal hydroxide, a silicone oligomer and a tetrazole-based blowing agent.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. of an olefin resin (e.g. low-pressure low-density polyethylene) is mixed with 50-200 pts.wt. of a metal oxide (e.g. magnesium hydroxide), 0.5-200 pts.wt. of a silicone oligomer containing a hydroxy group and a methoxy group in a main chain and 0.1-20 pts.wt. of a tetrazole-based blowing agent (e.g. 5-phenyl-1,2,3,4-tetrazole) having $\geq 200^{\circ}$ C thermal decomposition temperature to give the objective flame-retardant resin composition suitable as an insulating material for electric wire, a sheath material, various kinds of extrusion molded articles and a material for injection molded articles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2923602

[Date of registration] 07.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304891

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 11 月 21 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/10	C E S			
C 0 8 L 23/02	L C Q			
H 0 1 B 3/00	A			
3/44	P			
7/34	B			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-97599

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 5 月 11 日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田 1 丁目 4 番 28 号

(72) 発明者 川井 民生

静岡県沼津市大岡 2771 矢崎電線株式会社
内

(72) 発明者 大谷 寛文

静岡県沼津市大岡 2771 矢崎電線株式会社
内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 難燃性は勿論のこと機械的強度にも優れた難燃性樹脂組成物を提供する。

【構成】 オレフィン系樹脂 100 重量部に、金属水和物 50～200 重量部、シリコーンオリゴマー 0.5～20 重量部並びにテトラゾール系発泡剤 0.1～20 重量部を配合して難燃性樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィン系樹脂に金属水和物、シリコンオリゴマー並びにテトラゾール系発泡剤を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記金属水和物は、前記オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 50～200 重量部配合されることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記シリコンオリゴマーは、前記オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.5～20 重量部配合されることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記テトラゾール系発泡剤は、前記オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.1～20 重量部配合されることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 前記シリコンオリゴマーは、主鎖中に水酸基およびメトキシ基を有することを特徴とする請求項 1 または 3 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】 前記テトラゾール系発泡剤は、その熱分解温度が 200℃以上であることを特徴とする請求項 1 または 4 記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性樹脂組成物に関し、特に電線の絶縁材料やシース材料に加え、各種押出成形品、射出成形品材料として好適な難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、各種プラントや建築物などの配線には、防災のために難燃ケーブルが使用されている。この難燃ケーブルは、導体や絶縁体上に難燃性樹脂組成物を被覆して構成されるもので、種々の難燃性樹脂組成物が開発されている。例えば、ポリ塩化ビニルやクロロブレンゴム、フッ素樹脂などのハロゲン含有ポリマーが難燃性樹脂組成物として広く使用されている。しかし、これらハロゲン含有ポリマーは、燃焼時に塩化水素やフッ化水素などのハロゲン化水素を発生することにより優れた難燃性が得られる反面、これらのガスは金属を腐食するばかりでなく人体に対して有害であるという欠点を有する。

【0003】そこで、近年はポリエチレンなど骨格中にハロゲンを含まないポリマーに、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの金属水和物を難燃剤として配合した、所謂ノンハロゲン難燃性樹脂組成物が主流となっている。また、前記ノンハロゲン難燃性樹脂組成物にシリコン、あるいはリン酸エステルや赤リンなどのリン系難燃剤を難燃助剤として添加して、難燃性を向上させる試みもなされている。例えば、特開平 2-189809 号公報には、ポリオレフィンに金属水和物、難燃助剤および発泡剤を配合した難燃性ポリオレフィン組成物

を、導体または絶縁線芯上に被覆した難燃性ケーブルが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ノンハロゲン難燃性樹脂組成物では、実用に耐え得る程度の難燃性（例えば JIS C 3005 に規定された難燃性）を得るためには、多量の金属水和物を配合しなければならず、その結果難燃性樹脂組成物自体の機械的強度が低下してしまうという欠点を抱えている。特に、電線の絶縁材料やシース材料、各種成形品材料として使用する場合には、所定値以上の可撓性や引張強度、伸びなどが要求されるために、金属水和物の配合量にはおのずと限度があり、難燃助剤を添加したとしても満足できる難燃性が得られ難い。このように難燃性および機械的強度の両方に優れた難燃性樹脂組成物は、未だ得られていない状況にある。

【0005】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、難燃性は勿論のこと機械的強度にも優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、オレフィン系樹脂に金属水和物、シリコンオリゴマー並びにテトラゾール系発泡剤を配合してなることを特徴とする。

【0007】本発明に使用されるオレフィン系樹脂は特に限定されるものではなく、従来より難燃性樹脂組成物に使用される公知のものを使用することができる。例えば、低密度、中密度および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリ- α -オレフィンや、前記ポリ- α -オレフィン同士からなる共重合体、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンエラストマーなどを挙げることができる。これらオレフィン系樹脂は、架橋されていてもよく、更に 2 種以上混合して使用することもできる。

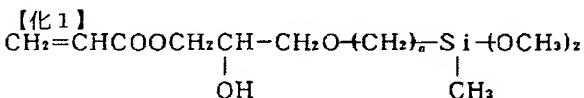
【0008】また、本発明に使用される金属水和物も特に限定されるものではなく、従来より難燃性樹脂組成物に使用される公知のものを使用することができる。例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウムなどを挙げることができる。また、これらは 2 種以上混合して配合することもできる。金属水和物の配合量は、オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 50～200 重量部、好ましくは 80～150 重量部、更に好ましくは 100～120 重量部である。前記配合量が 50 重量部以下では難燃効果が得られず、また 200 重量部以上では難燃性に優れるものの、引張強度や伸びなどの機械的強度が低下するため好ましくない。

【0009】本発明は、発泡剤としてテトラゾール化合物を用いることを特徴とする。このテトラゾール化合物は、燃焼時に分解して窒素ガスを発生することにより、

燃焼箇所の周囲の酸素濃度を低下させるとともに、前記樹脂からなる被膜を膨張させて燃焼箇所を覆って断熱することにより優れた難燃性を発現する。特に、テトラゾール化合物は、分子中に 4 個の窒素原子を有するために窒素ガスの発生量が多く、前述した酸素濃度の低下並びに断熱被膜の形成をより効果的に行うことができる。また、熱分解温度が 200℃以上であるテトラゾール化合物を用いることにより、加工時の発泡を防止できる。熱分解温度が 200℃以上であるテトラゾール化合物としては、例えば 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール (C-フェニルテトラゾール) を挙げることができる。テトラゾール化合物の配合量は、オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.1~20 重量部、好ましくは 0.1~10 重量部、更に好ましくは 0.5~10 重量部である。前記配合量が 0.1 重量部以下では窒素ガスの発生量が少なく、難燃箇所周囲の酸素濃度の低下や断熱被膜の形成に寄与せず、満足できる難燃効果が得られない。また、20 重量部以上では窒素ガスの発生量が多くなり優れた難燃性が得られるものの、これ以上配合しても難燃効果に顕著な向上が得られず、経済性の面から好ましくない。

【0010】また、本発明においては、シリコンオリゴマーを添加することにより、金属水和物並びにテトラゾール系発泡剤の樹脂中における分散性を向上させることができる。その結果、燃焼時にテトラゾール系発泡剤が均一に、効率よく発泡して前述した酸素濃度の低下並びに断熱被膜の形成を促進する。更に、シリコンオリゴマーはそれ自体難燃性を備えるために、より優れた難燃性が得られる。しかも、金属水和物の分散性が向上されることにより、難燃性樹脂組成物の機械的強度の低下を抑えることができ、加工性が改善される。本発明に使用されるシリコンオリゴマーは、従来より難燃性樹脂組成物に使用される公知のものを使用できるが、特にその主鎖中に水酸基およびメトキシ基を有するものが難燃性に加えて、金属水和物並びにテトラゾール系発泡剤の樹脂中における分散性を向上させる点で好ましく、例えば下記の化学式で表される化合物を好適に使用できる。

【0011】



10

20

30

40

【0012】シリコンオリゴマーの配合量は、オレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.5~20 重量部、好ましくは 0.5~10 重量部、更に好ましくは 0.5~5 重量部である。前記配合量が 0.5 重量部以下では、金属水和物並びにテトラゾール系発泡剤の樹脂中における分散性の向上が得られないばかりでなく、シリコンオリゴマー自体が持つ難燃性が発現しない。また、20 重量部以上では、これ以上配合しても分散性並びに難燃性に顕著な向上が得られず、経済性の面から好ましくない。

【0013】本発明に係る難燃性樹脂組成物は、上記オレフィン系樹脂、金属水和物、シリコンオリゴマー並びにテトラゾール系発泡剤を主成分とするものであるが、その他に酸化防止剤や架橋剤、架橋助剤、滑剤などを必要に応じて適量添加することもできる。

【0014】

【実施例】本発明に係る難燃性樹脂組成物に関して、実施例並びに従来例、比較例を基により明確にする。

【0015】〔実施例 1~7〕オレフィン系樹脂として、低圧法低密度ポリエチレン (L-LDPE: 出光石油化学 (株) 製「O134N」)、エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA: 日本石油化学 (株) 製「A-1100」)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA: 三井デュポンケミカル (株) 製「EV150」) およびポリプロピレン (PP: 日本石油化学 (株) 製「J420G」) を用い、金属水和物として水酸化マグネシウム (協和化学 (株) 製「キスマ 5B」) および水酸化アルミニウム (昭和電工 (株) 製「ハイジライト 42M」) を用い、シリコンオリゴマーとして新中村化学工業 (株) 製「S-1」(表 1 中、シリコンオリゴマー①) および同社製「S-1M」(表 1 中、シリコンオリゴマー②) を用い、またテトラゾール系発泡剤としてユニロイヤルケミカル (株) 製「EXPANDEX PT」(表 1 中、テトラゾール系発泡剤①) および同社製「EXPANDEX 175」(表 1 中、テトラゾール系発泡剤②) を用いて、それぞれ表 1 に示される割合で配合して難燃性樹脂組成物を作成した。また、前記全ての難燃性樹脂組成物に、酸化防止剤として旭電化工業 (株) 製「MARK A0-60」を 2 重量部配合した。

【0016】

【表 1】

表 1

	単 位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	
L-LDPE	重量部	100		70	45		70		
EEA	"		100		50	100		25	
EVA	"			20			30	70	
PP	"			10	5			5	
水酸化マグネシウム	"	100	120	150	200	50		80	
" アルミニウム	"						100		
シリコンオリゴマー①	"	5		10		10	5		
" ②	"		10		0.5	10		20	
テトラゾール系発泡剤①	"	0.5			0.1	20	2	10	
" ②	"		0.5	1				10	
酸 化 防 止 剤	"	2	←	←	←	←	←	←	目標値
45° 傾 斜 難 燃	sec	20	12	6	4	25	18	23	30 以内
水 平 難 燃	sec	3	2	2	1	3	2	3	15 以内
引 張 強 さ	Mpa	12	13	13	8	18	12	15	5 以上
伸 び	%	200	215	120	110	250	210	200	100以上

【0017】そして、直径0.32mmの軟銅線を7本
 撚り合わせて導体断面積を0.5mm²とした導体に前
 記各難燃性樹脂組成物を0.3mmの厚さで被覆して電
 線を作成し、難燃試験並びに機械的強度（引張強さ並び
 に伸び）の測定を行った。難燃試験は、JIS C 3
 005に規定される水平難燃試験に加えて、試料電線を
 45°傾斜させた状態でJIS C 3005同様の難
 燃試験を行った。また、機械的強度の測定は、JIS
 C 3005に準拠して行った。それぞれの試験結果
 を、表1に併記する。表1から明らかなように、実施例
 1～7に示される難燃性樹脂組成物は、各試験の目標値
 を達成しており、優れた難燃性並びに機械的強度を有す

る。

【0018】〔従来例1～3〕実施例1と同様のポリオ
 レフィン系樹脂並びに金属水和物を用い、また難燃剤と
 してシリコンオリゴマーに代えてリン酸エステル（大
 八化学工業（株）製「CR-733S」）を用い、更に
 発泡剤としてテトラゾール化合物に代えてアゾジカルボ
 ンアミド（永和化成工業（株）製「ADCA」）を用い
 て、それぞれ表2に示される割合で配合して難燃性樹脂
 組成物を作成した。

【0019】

【表2】

表 2

	単 位	従来例1	従来例2	従来例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
L-LDPE	重量部	100		70	45		100		
EEA	"		100		50	50		25	
EVA	"			30		50		70	
PP	"				5			5	
水酸化マグネシウム	"	100		150	100	20	250	100	
" アルミニウム	"		120						
シリコンオリゴマー①	"				10	10	1		
テトラゾール系発泡剤②	"					10	0.5	10	
リン酸エステル	"	5	10	15					
アゾジカルボンアミド	"	5							
酸化防止剤	"	2	←	←	←	←	←	←	目標値
45°傾斜難燃	sec	60以上	←	55	45	43	4	48	30 以内
水平難燃	sec	28	17	10	9	12	1	10	15 以内
引張強さ	Mpa	測定不可	11	10	12	20	3	15	5 以上
伸び	%	測定不可	187	110	170	280	40	200	100以上

【0020】そして、実施例1と同様にして電線に加工し、同様の難燃試験並びに強度試験を行った。それぞれの試験結果を、表2に併記する。表2から明かなように、従来例の難燃性樹脂組成物は難燃性並びに機械的強度とも目標値に達しておらず、実用に耐え得る特性を備えていないことが判明した。また、発泡剤として使用したアゾジカルボンアミドは熱分解温度が低く、電線に加工する際に発泡してしまい、加工が困難であった。

【0021】〔比較例1～4〕実施例1と同様のポリオレフィン系樹脂、金属水和物、シリコンオリゴマー並びにテトラゾール系発泡剤を用い、それぞれ表2に示される割合で配合して難燃性樹脂組成物を作成した。そして、実施例1と同様にして電線に加工し、同様の難燃試験並びに強度試験を行った。それぞれの試験結果を、表2に併記する。表2から明かなように、シリコンオリゴマーのみでテトラゾール系発泡剤を含有しない難燃性樹脂組成物（比較例1）、並びにテトラゾール系発泡剤のみでシリコンオリゴマーを含有しない難燃性樹脂組成物（比較例4）は、何れも45°傾斜難燃に問題がある。その他の試験結果については、目標値を達成しているものの、達成度は実施例に比べると小さく、充分とは言えない。また、金属水和物に関しては、その配合量が前述した好ましい値よりも少ない場合（比較例2）に

は難燃性に劣り、一方多過ぎる場合（比較例3）には機械的強度に劣ることが確認された。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、発泡剤としてテトラゾール化合物を用いることを特徴とする。このテトラゾール化合物は、燃焼時に分解して窒素ガスを発生することにより、燃焼箇所の周囲の酸素濃度を低下させるとともに、前記樹脂からなる被膜を膨張させて燃焼箇所を覆って断熱することにより優れた難燃性を発現する。特に、テトラゾール化合物は、分子中に4個の窒素原子を有するために窒素ガスの発生量が多く、前述した酸素濃度の低下並びに断熱被膜の形成をより効果的に行うことができる。また、本発明においては、シリコンオリゴマーを添加することにより、金属水和物並びにテトラゾール系発泡剤の樹脂中における分散性を向上させることができる。その結果、燃焼時にテトラゾール系発泡剤が均一に、効率よく発泡して前述した酸素濃度の低下並びに断熱被膜の形成を促進する。更に、シリコンオリゴマーはそれ自体難燃性を備えるために、より優れた難燃性が得られる。しかも、金属水和物の分散性が向上されることにより、難燃性樹脂組成物の機械的強度の低下を抑えることができ、加工性が改善される。